



⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Offenlegungsschrift

⑯ DE 198 58 103 A 1

⑯ Int. Cl. 7:

C 08 F 4/34

C 08 F 2/38

C 08 F 4/04

C 08 F 12/00

C 08 F 20/18

C 08 F 36/04

C 08 F 22/00

C 08 F 20/42

DE 198 58 103 A 1

⑯ Aktenzeichen: 198 58 103.3

⑯ Anmeldetag: 16. 12. 1998

⑯ Offenlegungstag: 21. 6. 2000

⑯ Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Vertreter:

Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

⑯ Erfinder:

Yang, Yuliang, Prof. Dr., Shanghai, CN; He, Junpo,
Shanghai, CN; Cao, Jizhuang, Shanghai, CN; Chen,
Jingming, Shanghai, CN; Li, Chengming, Shanghai,
CN

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Verfahren zur lebenden freien radikalischen Polymerisation

⑯ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur lebenden freien radikalischen Polymerisation eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere unter Verwendung eines radikalischen Polymerisationsinitiators und in Gegenwart eines stabilen N-Oxyl-Radikals, worin als radikalischer Polymerisationsinitiator eine Initiatorkombination aus mindestens zwei unterschiedlichen Initiatoren eingesetzt wird, in der die eingesetzten Initiatoren unterschiedliche Dissoziationskonstanten k_D aufweisen.

DE 198 58 103 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur lebenden freien radikalischen Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart eines stabilen N-Oxyl-Radikals.

5 Radikalisch initiierte Polymerisationen von wenigstens einer ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren weisen den Nachteil auf, daß das Molekulargewicht der Polymerketten mit dem Polymerisationsumsatz normalerweise nicht zunimmt und daß die Polymerketten des resultierenden Polymerisats in der Regel kein einheitliches Molekulargewicht aufweisen. Das heißt, das erhältliche Polymerisat ist bezüglich der Eigenschaft Molekulargewicht in der Regel nicht monodispers, sondern weist üblicherweise einen diesbezüglichen Polydispersitätsindex PDI von ≥ 2 auf (PDI = \bar{M}_w/\bar{M}_n , mit \bar{M}_w = gewichtsmittleres Molekulargewicht und \bar{M}_n = zahlenmittleres Molekulargewicht). Dies ist vermutlich insbesondere auf Abbruchreaktionen infolge irreversibler Kombination wachsender freier radikalischer Polymerisationskettenenden sowie auch auf Kettenübertragungsreaktionen, Disproportionierung und Eliminierung zurückzuführen.

10 Ein weiterer Nachteil der klassischen radikalisch initiierten Polymerisation besteht darin, daß ein während der Polymerisation durchgeführter Wechsel der zu polymerisierenden Monomeren in der Regel nicht zu segmentierten Copolymerisaten (Blockpolymerisaten) führt. Beispielsweise führt ein Wechsel der Monomeren bei der Emulsionspolymerisation zu Kern/Schale-Polymerpartikeln, deren Kern aus der einen und deren Schale aus der anderen Monomerensorte aufgebaut ist, wobei Kern und Schale im wesentlichen nicht chemisch, sondern lediglich physikalisch aneinander gebunden sind. Die Phasenbindung der Schale an den Kern ist demnach bei der klassischen radikalischen Polymerisation in manchen Fällen unzureichend.

15 Aus dem Stand der Technik ist bekannt, daß die Durchführung von radikalisch initiierten Polymerisationen bei oberhalb 100°C liegenden Temperaturen in Anwesenheit eines stabilen (im wesentlichen nicht initiiert wirkenden) N-Oxyl-Radikals eine Kontrolle der radikalisch initiierten Polymerisation ermöglicht. Beispielsweise sind in der prioritätsälteren Anmeldung DE-A-198 03 098 radikalisch initiierte, wäßrige Emulsionspolymerisationen unter Verwendung von stabilen N-Oxyl-Radikalen offenbart.

20 Der zugrunde liegende Wirkmechanismus liegt vermutlich darin begründet, daß die stabilen N-Oxyl-Radikale reaktive radikalische Enden einer wachsenden Polymerisationskette bei erhöhten Temperaturen nicht irreversibel terminieren, sondern lediglich vorübergehend blockieren. Daraus resultiert eine Verringerung der stationären Konzentration wachsender freier radikalischer Polymerisationskettenenden, was die Möglichkeit für einen irreversiblen Abbruch des Kettenwachstums 25 durch Kombination zweier wachsender Polymerisationskettenenden verringert. Dies führt im Mittel zu mit dem Polymerisationsumsatz (im Idealfall linear) wachsenden Polymerisationsketten. Letzteres bedingt ein mit dem Polymerisationsumsatz (im Idealfall linear) wachsendes mittleres Molekulargewicht des gebildeten Polymerisats mit einem idealerweise bei 1 liegenden Polydispersitätsindex PDI. Gleichzeitig resultiert jedoch aus der Verringerung der stationären Konzentration wachsender freier radikalischer Polymerisationskettenenden eine sehr geringe Polymerisationsgeschwindigkeit.

30 35 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, die Polymerisationsgeschwindigkeit zu erhöhen, ohne die Polydispersität des entstehenden Polymerisats wesentlich zu erhöhen.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur lebenden freien radikalischen Polymerisation eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere unter Verwendung eines radikalischen Polymerisationsinitiators und in Gegenwart eines stabilen N-Oxyl-Radikals gelöst. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, daß als radikalischer Polymerisationsinitiator eine Initiatorkombination aus mindestens zwei unterschiedlichen Initiatoren eingesetzt wird, in der die eingesetzten Initiatoren unterschiedliche Dissoziationskonstanten aufweisen.

40 45 Die Verfügbarkeit einer in einfacher Weise durchzuführenden schnellen, kontrollierten radikalisch initiierten Polymerisation zur Herstellung von Polymerisaten wäre insofern von Vorteil, als sie eine kontrollierte Einstellung des Molekulargewichts des Polymerisats in angemessenen Reaktionszeiten ermöglichen würde. Des weiteren eröffnet sie den unmittelbaren Zugang zu Blockcopolymerisaten, da die freien radikalischen Polymerisationskettenenden nicht durch Kombination zerstört, sondern lediglich reversibel blockiert werden. Das heißt, nach Verbrauch einer ersten Monomerensorte kann die Polymerisation bei Zusatz weiterer Monomerensorten fortgesetzt werden.

Weiterhin werden durch eine Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit bei gleichzeitiger Ausnutzung der Vorteile stabiler N-Oxyl-Radikale die langen Polymerisationszeiten reduziert. Es wird somit ein in der Praxis anwendbares, 50 wirtschaftliches Verfahren bereitgestellt.

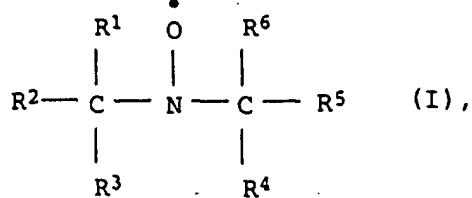
Erfindungsgemäß wird die Polymerisation durch eine Kombination von radikalischen Polymerisationsinitiatoren initiiert, die unterschiedliche Dissoziationskonstanten aufweisen.

Vorzugsweise werden solche Initiatoren eingesetzt, deren Dissoziationskonstanten k_D sich um einen Faktor von 10^2 bis 10^3 unterscheiden. Besonders bevorzugt hat ein erster Initiator eine Dissoziationskonstante k_D von 10^{-2} bis 10^{-3} s^{-1} bei 55 115°C und ein zweiter Initiator eine Dissoziationskonstante von etwa 10^{-5} s^{-1} bei 115°C. Ganz besonders bevorzugt wird als erster Initiator Benzoylperoxid (BPO) oder 2,2'-Azo-bisiso-butyronitril (AIBN) eingesetzt und als zweiter Initiator Dicumylperoxid (DCPO). Die Menge an Initiator beträgt üblicherweise insgesamt (1. + 2. Initiator) 0,05 bis 4, bevorzugt 0,1 bis 2 und besonders bevorzugt 0,15 bis 0,8 Gew.-U, bezogen auf die Menge der Monomeren.

Üblicherweise werden die Initiatoren unmittelbar vor Beginn der Polymerisation zugegeben. Es ist aber auch möglich, 60 den Initiator kontinuierlich oder portionsweise während der Polymerisation zuzugeben.

Als erfundungsgemäß geeignete stabile N-Oxyl-Radikale kommen alle diejenigen in Betracht, die in der prioritätsälteren Anmeldung DE-A-198 03 098 genannt sind.

Solche geeigneten, sich von einem sekundären Amin ableitenden, stabilen N-Oxyl-Radikale sind z. B. Verbindungen der allgemeinen Formel I



5

darin bedeuten R^1 , R^2 , R^5 und R^6 = dieselben oder verschiedene gerad- oder verzweigtkettige, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen, oder

R^1 und R^2 und/oder R^5 und R^6 = Teil eines Ringsystems, und

R^3 und R^4 = dieselben oder verschiedene gerad- oder verzweigtkettige, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen oder R^3CNCR^4 = einen Teil einer cyclischen Struktur mit einem gegebenenfalls ankondensierten anderen gesättigten oder aromatischen Ring, wobei die cyclische Struktur oder der aromatische Ring gegebenenfalls substituiert sind.

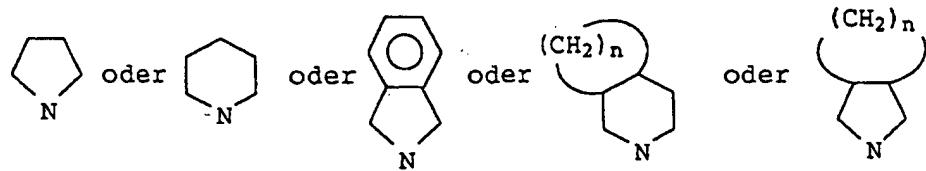
Beispiele dafür sind stabile N-Oxyl-Radikale der allgemeinen Formel I, bei welchen R^1 , R^2 , R^5 und R^6 für (gleiche oder verschiedene) Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, lineares oder verzweigtes Pentyl-, Phenyl-, oder substituierte Gruppen hier von und R^3 und R^4 für (gleiche oder verschiedene) Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, lineares oder verzweigtes Pentyl-, substituierte Gruppen hier von oder – sofern R^3CNCR^4 einen Teil einer cyclischen Struktur bildet – die cyclische Struktur

10

15

20

25



in der n = eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 6, einschließlich substituierter derartiger cyclischer Gruppen, stehen. Als beispielhafte Vertreter seien 2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin, 2,2,5,5-tetramethyl-1-oxyl-pyrrolidin, 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin und 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxylpiperidin genannt.

30

Die stabilen N-Oxyl-Radikale lassen sich aus den entsprechenden sekundären Aminen durch Oxidation, z. B. mit Wasserstoffperoxid, herstellen. In der Regel sind sie als Reinsubstanz darstellbar.

Bevorzugt werden N-Oxyl-Radikale aus der Gruppe der Piperidin- oder Pyrrolidin-N-Oxyle und Di-N-Oxyle der nachstehenden allgemeinen Formeln II bis IX eingesetzt:

35

40

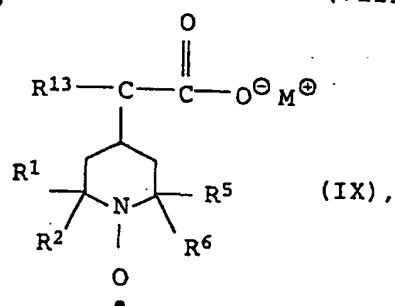
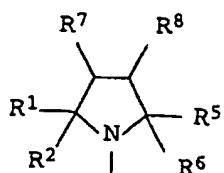
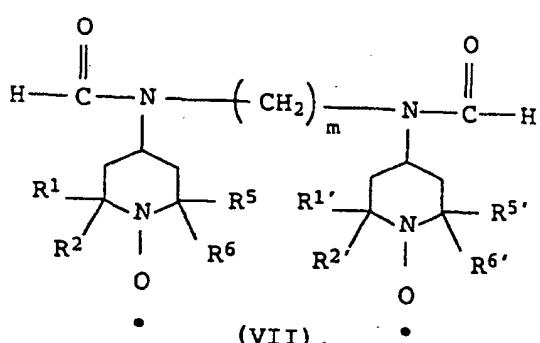
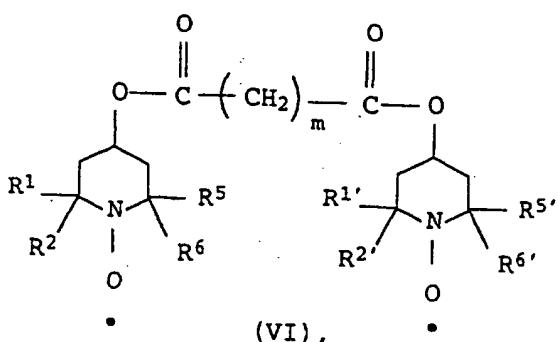
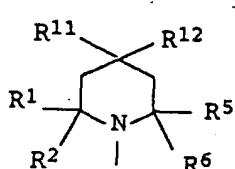
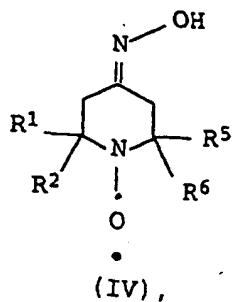
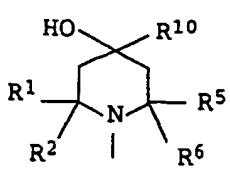
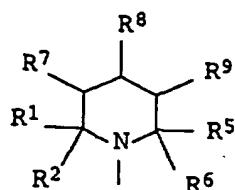
45

50

55

60

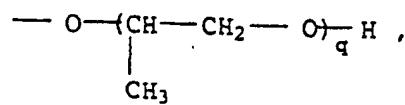
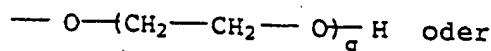
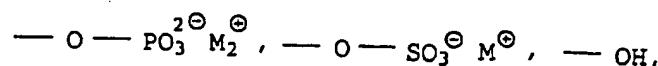
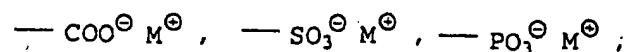
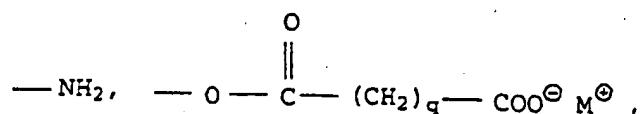
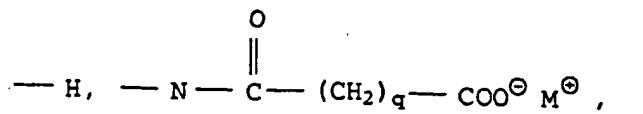
65



55 mit
 $m = 2$ bis 10 ,
 R^7, R^8, R^9 = unabhängig voneinander

60

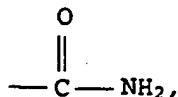
65



M^\oplus = Wasserstoff- oder ein Alkalimetallion (insbesondere K^\oplus oder Na^\oplus),

q = eine ganze Zahl von 1 bis 10,

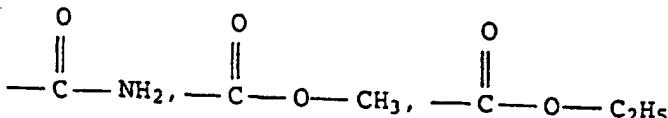
$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^5, \text{R}^6$ = unabhängig voneinander und unabhängig von $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^5, \text{R}^6$ dieselben Gruppen wie R^1 ,
 $\text{R}^{10} = \text{C}_1\text{- bis C}_4\text{-Alkyl, } -\text{CH}=\text{CH}_2, -\text{C}\equiv\text{CH}, -\text{CN}$,



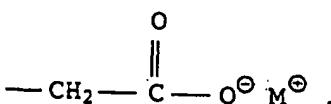
$-\text{COO}^\ominus \text{M}^\oplus, -\text{COOCH}_3$ oder $-\text{COOC}_2\text{H}_5$,

R^{11} = ein organischer Rest, der wenigstens eine primäre, sekundäre (z. B. $-\text{NR}^1$) oder tertiäre Aminogruppe (z. B. $-\text{NR}^1\text{R}^2$) oder wenigstens eine Ammoniumgruppe $-\text{N}^\oplus \text{R}^{13}\text{R}^{14}\text{R}^{15}\text{X}^\ominus$ aufweist, mit $\text{X}^\ominus = \text{F}^\ominus, \text{Cl}^\ominus, \text{Br}^\ominus, \text{HSO}_4^{2\ominus}, \text{SO}_4^{2\ominus}, \text{H}_2\text{PO}_4^{2\ominus}$ oder $\text{PO}_4^{3\ominus}$ und $\text{R}^{13}, \text{R}^{14}, \text{R}^{15}$ voneinander unabhängige organische Reste (z. B. unabhängig voneinander dieselben Gruppen wie R^1),

R^{12} = unabhängig von R^{11} dieselben Gruppen wie R^{11} oder $-\text{H}, -\text{OH}, \text{C}_1\text{- bis C}_4\text{-Alkyl, } -\text{COO}^\ominus \text{M}^\oplus, -\text{C}\equiv\text{CH}$,



oder hydroxysubstituiertes $\text{C}_1\text{- bis C}_4\text{-Alkyl}$ (z. B. $-\text{hydroxyethyl}$ oder $-\text{hydroxypropyl}$) und
 $\text{R}^{13} = -\text{H}, -\text{CH}_3$ oder



Vorzugsweise ist $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = -\text{CH}_3$.

Weitere in dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignete stabile N-Oxyl-Radikale sind in der prioritätsälteren Anmeldung DE-A-198 03 098 beschrieben.

Besonders bevorzugt wird eine Verbindung der allgemeinen Formeln I oder II als stabiles N-Oxyl-Radikal eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden die stabilen N-Oxyl-Radikale 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO), 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (HO-TEMPO), di-tert.-Butyl-nitroxid (DTEN) eingesetzt.

Es können erfindungsgemäß auch Gemische von stabilen N-Oxyl-Radikalen eingesetzt werden.

Das molare Verhältnis zwischen stabilen N-Oxyl-Radikalen und radikalischen Polymerisationsinitiator beträgt im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens üblicherweise 0,5 bis 5, bevorzugt 0,8 bis 4.

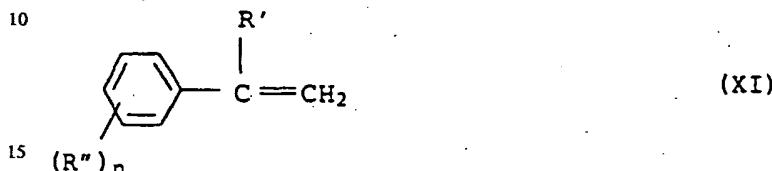
Als Monomere eignen sich alle ethylenisch ungesättigten Monomere, die radikalisch polymerisierbar sind, also in Gegenwart sogenannter "freier Radikale" polymerisieren.

Als wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisende Monomere kommen z. B. in Betracht: Olefine wie Ethylen oder Propylen, vinylaromatische Monomere wie Styrol, Divinylbenzol, 2-Vinylnaphthalin und 9-Vinylanthracen, substituierte vinylaromatische Monomere wie p-Methylstyrol, α -Methylstyrol, o-Chlorstyrol, p-Chlorstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, 4-Vinylbiphenyl und Vinyltoluol, Ester aus Vinylalkohol und 1 bis 18 C-Atome aufweisenden Monocar-

DE 198 58 103 A 1

bonsäuren wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butyrat, Vinylaurat und Vinylstearat, Ester aus 3 bis 6 C-Atome aufweisenden α, β -monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, mit im allgemeinen 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 12, besonders bevorzugt 1 bis 8 und ganz besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkanolen wie insbesondere Acrylsäure- und Methacrylsäure-, Methyl-, Ethyl-, -n-Butyl-, iso-Butyl- und -2-Ethylhexylester, Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäure-n-butylerster, die Nitrile der vorgenannten α, β -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylnitril und Methacrylnitril sowie C_{4-8} -konjugierte Diene wie 1,3-Butadien und Isopren.

Als Styroverbindungen kommen solche der allgemeinen Formel XI in Betracht:



in der R' und R'' unabhängig voneinander für H oder C₁- bis C₈-Alkyl und N für 0, 1, 2 oder 3 stehen.

Demgemäß werden in dem erfundungsgemäßen Verfahren vorzugsweise ethylenisch ungesättigte Monomere ausgewählt aus

20

- Styroverbindungen der allgemeinen Formel XI,
- C₁- bis C₂₀-Alkylestern der Acrylsäure oder Methacrylsäure,
- Dienen mit konjugierten Doppelbindungen,
- ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und deren Derivate, und

25

- ethylenisch ungesättigten Nitrilverbindungen eingesetzt.

Besonders bevorzugt werden in dem erfundungsgemäßen Verfahren die Monomere Styrol, α -Methylstyrol, Divinylbenzol, Vinyltoluol, C₁- bis C₈-Alkyl(meth)-acrylate, insbesondere n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat oder Methylmethacrylat und Butadien, außerdem Acrylnitril sowie Monomerengemische, die zu wenigstens 85 Gew.-% aus den vorgenannten Monomeren oder Gemischen der vorgenannten Monomere zusammengesetzt sind, eingesetzt.

Weiterhin kann man bei der Herstellung von Polymerisaten beispielsweise vernetzende Monomere mitverwenden. Vernetzende Monomere sind bi- oder polyfunktionelle Comonomere mit mindestens 2 olefinischen Doppelbindungen, beispielsweise Butadien und Isopren, Divinylester von Dicarbonsäuren wie Bernsteinsäure und Adipinsäure, Diallyl- und Divinylether, bifunktionelle Alkohole wie Ethylenglykol und Butan-1,4-diol, die Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit den genannten bifunktionellen Alkoholen, 1,4-Divinylbenzol und Triallylcyanurat. Besonders bevorzugt sind der Acrylsäureester des Tricyclodecylalkohols, der unter dem Namen Dihydrodicyclopentadienylacrylat bekannt ist, sowie die Allylester der Acrylsäure und der Methacrylsäure.

Das erfundungsgemäße Verfahren eignet sich für alle bekannten Methoden der freien radikalischen Polymerisation. Bevorzugt wird das erfundungsgemäße Verfahren als Masse (= Bulk)-, Lösungs-, Suspensions-, Mikrosuspensions-, Emulsions- oder Mini-Emulsionspolymerisation durchgeführt. Die Polymerisationen können kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Die zur Polymerisation eingesetzten Apparaturen richten sich nach den entsprechenden Polymerisationsverfahren.

In Abhängigkeit vom Polymerisationsverfahren können geeignete weitere Zusätze zugegeben werden. In einem Mikrosuspensionspolymerisationsverfahren können zum Beispiel für die Stabilisierung der Emulsion geeignete Schutzkolloide zugegeben werden. Solche Schutzkolloide sind wasserlösliche Polymere, die die Monomerentröpfchen und die daraus gebildeten Polymerteilchen umhüllen und auf diese Weise vor der Koagulation schützen. Geeignete Schutzkolloide sind in der prioritätsälteren Anmeldung DE-A-198 03 098 genannt. In Emulsionspolymerisationsverfahren werden desweiteren für die Stabilisierung der Emulsion geeignete Emulgatoren zugegeben. Diese sind seifenartige Hilfsstoffe, die die Monomerentröpfchen umhüllen und auf diese Weise vor dem Zusammenlaufen schützen.

Des weiteren können Zusatzstoffe zugefügt werden, die den Polymerisaten bestimmte Eigenschaften verleihen. Beispiele seien als solche Zusatzstoffe Polymere, Farbstoffe und Pigmente und ferromagnetische Pigmente genannt.

Der Anteil der Zusatzstoffe beträgt in der Regel mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt mindestens 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Mischung. Das erfundungsgemäße Verfahren wird bei Temperaturen von 0 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 160°C, besonders bevorzugt 80 bis 150°C durchgeführt. Das Gleichgewicht zwischen freien Polymerkettenenden und reversibel durch N-Oxyl-Radikale blockierten Kettenenden ist temperaturabhängig. Bei erhöhter Temperatur liegt eine größere Anzahl von freien Polymerkettenenden vor.

Die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren erhaltenen Polymerisate sind bezüglich der Eigenschaft Molekulargewicht nahezu monodispers. Der Polydispersitätsindex PDI liegt im allgemeinen bei 1,0 bis 1,8 vorzugsweise bei 1,0 bis 1,7, besonders bevorzugt bei 1,0 bis 1,5.

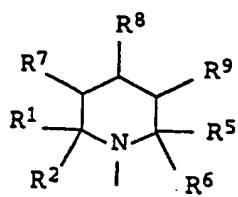
Wie die folgen Beispiele zeigen, wird durch den erfundungsgemäßen Einsatz einer Initiatorkombination im erfundungsgemäßen Verfahren eine Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit bei nahezu gleichbleibender Polydispersität gegenüber einem Verfahren erreicht, in dem nur ein Initiator zu Beginn der Polymerisationsreaktion zugesetzt wird.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

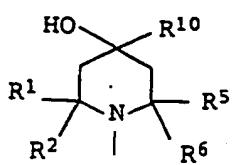
65

Beispiel 1

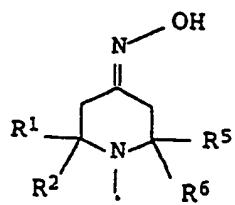
0,8 g (5,13 mmol) HO-TEMPO werden in 120 g (1,15 mol) entgastem Styrol unter Rühren gelöst. Nachdem die Reaktionsmischung auf 115°C erwärmt wurde, werden insgesamt 0,7 g (4,27 mmol) AIBN und DCPO (AIBN + 7,5 mol-%



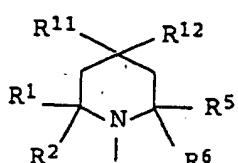
(II),



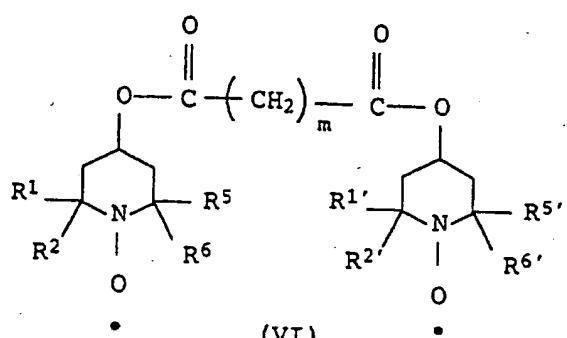
(III),



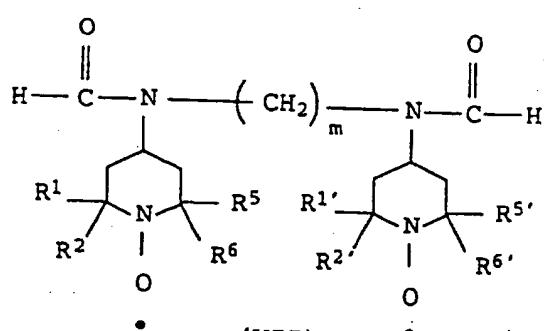
(IV),



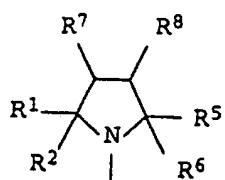
(V),



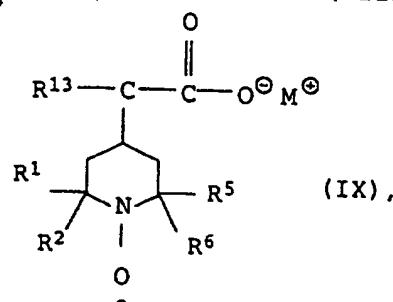
(VI),



(VII),



(VIII),



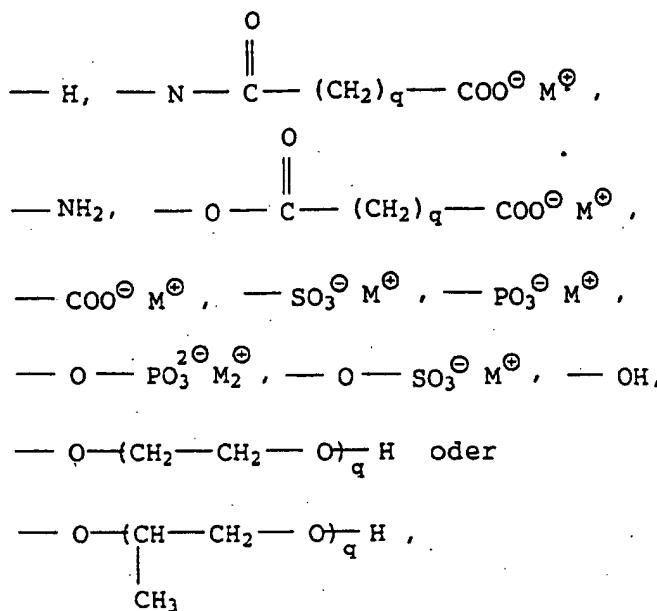
(IX),

55 mit
 $m = 2$ bis 10 ,
 R^7, R^8, R^9 = unabhängig voneinander

60

65

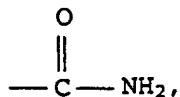
DE 198 58 103 A 1



M^\oplus = Wasserstoff- oder ein Alkalimetallion (insbesondere K^\oplus oder Na^\oplus),

q = eine ganze Zahl von 1 bis 10,

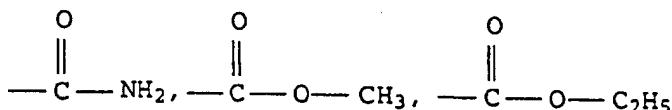
R^1, R^2, R^5, R^6 = unabhängig voneinander und unabhängig von R^1, R^2, R^5, R^6 dieselben Gruppen wie $R^1, R^{10} = C_1$ bis C_4 -Alkyl, $-CH_2=CH_2$, $-C\equiv CH$, $-CN$,



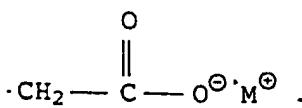
-COO[⊖]M[⊕], -COOCH₃ oder -COOC₂H₅,

R^{11} = ein organischer Rest, der wenigstens eine primäre, sekundäre (z. B. $-NR^1$) oder tertiäre Aminogruppe (z. B. $-NR^1R^2$) oder wenigstens eine Ammoniumgruppe $-N^+R^{13}R^{14}R^{15}X^-$ aufweist, mit $X^- = F^-, Cl^-, Br^-, HSO_4^-, SO_4^{2-}, H_2PO_4^-, HPO_4^{2-}$ oder PO_4^{3-} und R^{13}, R^{14}, R^{15} voneinander unabhängige organische Reste (z. B. unabhängig voneinander dieselben Gruppen wie R^1),

R^{12} = unabhängig von R^{11} dieselben Gruppen wie R^{11} oder -H, -OH, C_1 - bis C_4 -Alkyl, $-COO^{\ominus}M^{\oplus}$, $-C\equiv CH$,

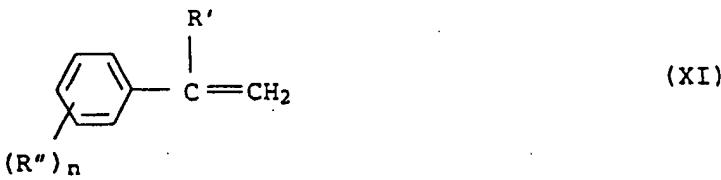


oder hydroxysubstituiertes C₁- bis C₄-Alkyl (z. B. -hydroxyethyl oder -hydroxypropyl) und R¹³ = -H, -CH₃ oder



7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO), 4-Hydroxy-2, 2,6, 6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (HO-TEMPO) oder di-tert.-Butyl-nitroxid (DTBN) als stabiles N-Oxyl-Radikal eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das ethylenisch ungesättigte Monomer ausgewählt ist aus Styrolverbindungen der allgemeinen Formel XI 55



(in der R' und R" unabhängig voneinander für H oder C₁-C₂-Alkyl und n für 0, 1, 2, oder 3 stehen, C₁-C₂₀-Alkylestern der Acrylsäure oder Methacrylsäure, Dienen mit konjugierten Doppelbindungen, ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und deren Derivaten, und ethylenisch ungesättigten Nitrilverbindungen.
 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Styroolverbindungen der allgemeinen Formel XI

9. verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Styroverbindungen der allgemeinen Formel XI

DE 198 58 103 A 1

Divinylbenzol, Vinyltoluol oder C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylate eingesetzt werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation als Masse (= Bulk)-, Lösungs-, Suspensions-, Mikrosuspensions-, Emulsions- oder Miniemulsionspolymerisation durchgeführt wird.

5

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG.1

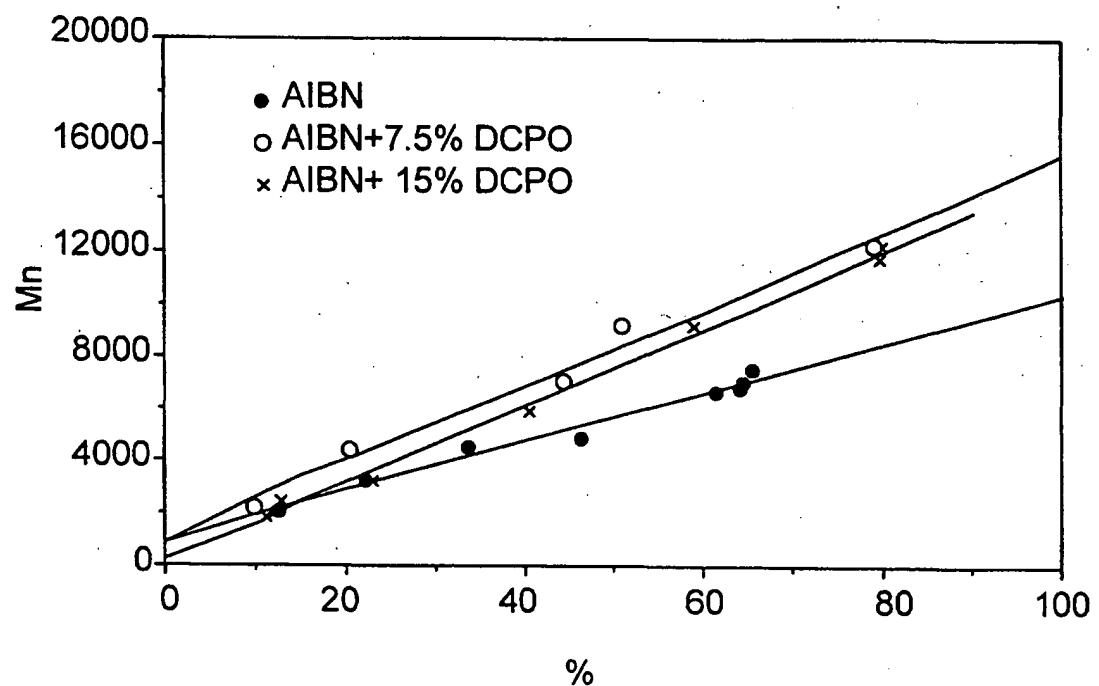


FIG.2

